



M. Levi



G. Natale

Composite materials and additive manufacturing: from short fibre thermoplastics to the continuous fibre thermosetting

Marinella Levi e Gabriele Natale, Dept. of Chemistry, Materials and Chemical Engineering 'Giulio Natta' - Politecnico di Milano

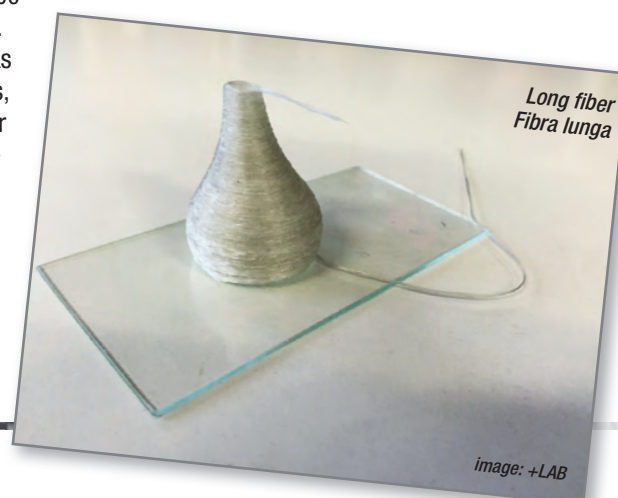
Within the more and more animated debate on the so called Manufacture 4.0 and all its potential applications, the consolidation of the additive manufacture definitively shows to have been consolidated and the combination with the manufacturing technologies of composite products seems to be a possible synergy, with shorter manufacturing time than one could imagine even one year ago.

In this context the commonest idea is that, to better understand the upcoming industrial revolution (someone says the third one, others the fourth, but it doesn't matter), in addition to the ordinary pillars of the previous industrial revolutions, all of them sharing the fundamental paradigm of the distributed energy production, there are two other distributed production models which will be introduced: the information, by sharing the knowledge of the so called Big Data

and, last but not least, the product manufacturing by the 3D printing process.

The debate on this opinion is really a current topic and what seems to be very important is, among other things, the role which the research activities on materials will be able to play in this next industrial breakthrough as for both polymeric materials and, maybe above all, the composite materials. Given the infinite application areas of the 3D printing technologies, which have now the limit in our researchers' imagination, the research on materials is thinking to lead many and various ways both in the academic and industrial environments in order to give its methodological and knowledge contribution to this new world.

Among these, the sector of polymer matrix composite materials is certainly considered as one of the most ambitious targets and the approaches are various among the suggested solutions for thermoplastic and thermosetting matrix materials. As far as processes are concerned, today in this context so far it has been possible to use



Materiali compositi e manifattura additiva: dal termoplastico a fibra corta, al termoindurente a fibra continua

Marinella Levi e Gabriele Natale, Dipartimento di Chimica, Materiali, e Ingegneria Chimica 'Giulio Natta' - Politecnico di Milano

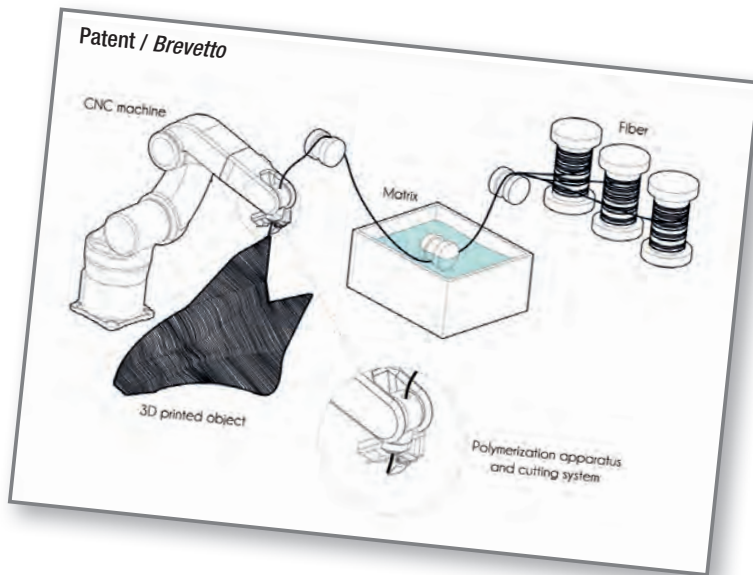
All'interno del sempre più articolato dibattito sulla cosiddetta Manifattura 4.0 e su tutte le sue potenziali applicazioni, l'affermazione della manifattura additiva risulta definitivamente consolidata e il connubio con le tecnologie di produzione di manufatti in composito appare oggi come un connubio possibile, con tempi di realizzazione forse più brevi di quelli immaginabili soltanto fino a un anno fa.

In questo contesto è ormai opinione condivisa che per comprendere al meglio l'avanzare della rivoluzione industriale prossima ventura (chi dice la terza, chi la quarta, ma poco importa...), ai consueti pilastri delle rivoluzioni industriali

precedenti, tutti accomunati dal fondamentale paradigma della produzione di energia distribuita, si dovranno definitivamente affiancare altre due forme di produzione distribuita: quella di informazione, tramite la condivisione di conoscenza e dei cosiddetti Big Data, e, ultima ma non meno importante, quella della produzione manifatturiera, tramite la stampa 3D.

Il dibattito intorno a questa posizione è oggi quanto mai attuale, e ciò che appare particolarmente rilevante è, fra gli altri, il ruolo che la ricerca sui materiali potrà, e vorremmo dire dovrà, avere in questo prossimo, quanto rivoluzionario futuro, sia per quanto concerne i materiali poli-

merici, così come, forse soprattutto, i compositi. Visto lo sconfinato ambito di applicazione delle tecnologie di stampa 3D, limitato al momento soltanto dalla fantasia dei nostri ricercatori, molteplici e variegata sono le direzioni che la ricerca sui materiali, sia in ambito accademico che industriale, sta considerando per portare il suo contributo di metodo e conoscenza a questo nuovo mondo. Tra questi, l'universo dei materiali compositi a matrice polimerica è certamente considerato una delle frontiere più ambiziose, e diversi sono gli approcci, nell'ambito delle soluzioni proposte per i materiali sia a matrice termoplastica che termoindurente.



both the direct 3D printing technology, such as for example the filament extrusion processes (also known as FDM – Fused deposition modeling), as well as the indirect ones, such as the powder bed processes or the so called LOM – Laminated Object Manufacturing.

In quantitative terms, most polymers which can be 3D printed, actually are thermoplastic, filled with short carbon fibres, glass or even natural fibres such as bamboo or hemp. The world of the filament fusion 3D

Per quanto riguarda i processi, in questo contesto ad oggi è possibile utilizzare sia tecnologie di stampa 3D 'dirette', come ad esempio i processi di estrusione di filamento (nota anche FDM - Fused deposition modeling), così come altre per via 'indiretta', come quelle a letto di polvere o le cosiddette LOM - Laminated Object Manufacturing.

In termini quantitativi, la gran parte dei polimeri stampabili in 3D sono in realtà termoplastici, caricati con fibre corte di carbonio, vetro, o anche fibre naturali, come il bambù o la canapa.

Il mondo della stampa 3D a fusione di filamento ricopre in questo contesto una grande importanza proponendo ormai una grande varietà di matrici (ad esempio Poliammidi, ABS, PLA) caricati con fibre corte di carbonio, oppure con nanocariche come i nanotubi di carbonio o il grafene (questi ultimi per motivi di spazio esulano da questa trattazione).

Per quanto riguarda la stampa 3D FDM, dove il polimero termoplastico caricato con fibre corte viene fuso e depositato direttamente sul piano di stampa per mezzo di un blocco di estrusione caldo, a seconda del tipo di matrice e di carica utilizzata si possono raggiungere valori di modulo elastico ben oltre quelli attualmente raggiunti con le tecniche a letto di polveri.

Questo risultato è probabilmente legato anche al fatto che nei processi di estrusione FDM sovente le fibre tendono ad allinearsi seguendo la direzione preferenziale indotta dal flusso attraverso l'ugello caldo. Le prestazioni meccaniche in questo caso aumentano fino a 20 GPa, soglia attualmente raggiunta ad esempio da Arevolabs con il materiale "CATEVO CF", costituito da una matrice termoplastica di PEEK rinforzata con fibre corte di carbonio.

Questa Start Up da poco finanziata con un investimento da 7M di dollari ha

printing process plays an important role in this area as it suggests many matrices (for example polyamides, ABS, PLA) filled with short carbon fibres or nanoextenders such as the carbon nanotubes or the graphene (these latter will not be dealt with in this paper).

As far as the FDM 3D printing process is concerned, where the thermoplastic polymer, filled with short fibres is fused and deposited directly on the printing plate through a hot extrusion block, depending on the type of matrix and extender used, the elastic module

values can be achieved, much higher than those which are currently achieved through the powder bed techniques. This outcome is probably related also to the fact that in the FDM extrusion processes, fibres often tend to align leading the preferential direction induced by the flow through the hot nozzle. In this case, the mechanical performances increase up to 20 GPa, the threshold currently reached for example by Arevolabs with the "Catevo CF" material, based on a thermoplastic matrix, and PEEK reinforced with short carbon fibres.

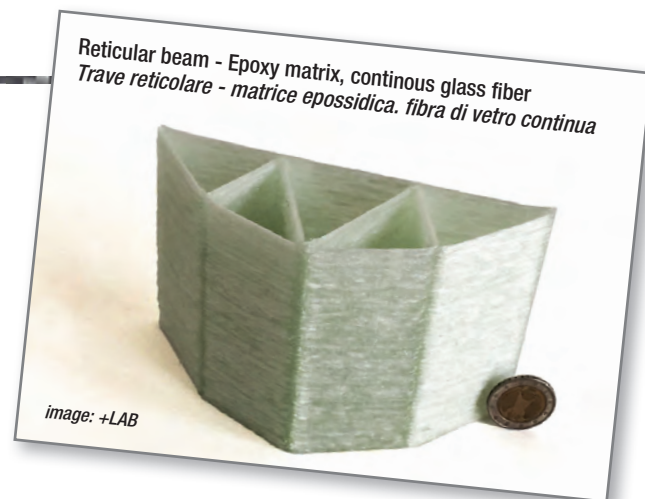
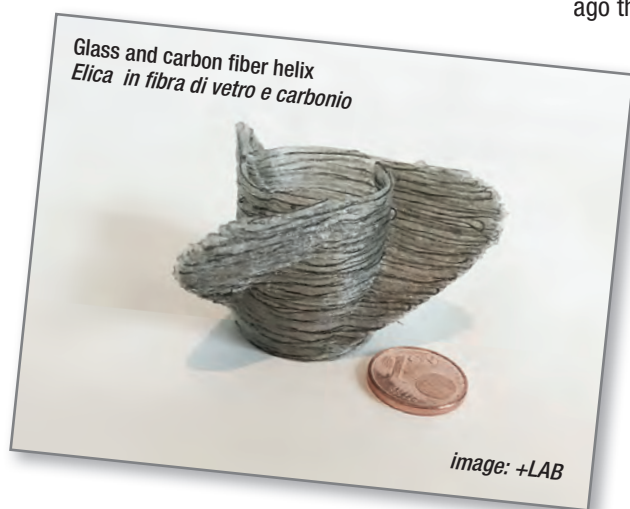
This start up which was financed a short time ago through a 7 M dollars investment has also developed an innovative slicing software (the process which allows the layer on layer deposition of the material on the printing plate), which can handle the filament deposition (also of the so called freeform shapes, projecting shapes without supports) through a Cartesian system or a more than 3 axes robot, so as to orient the printing beading and to adjust the piece properties in any point of the structure.

In the case of the indirect printing process, it is interesting to highlight a few recent

developments such as Windform ones, a company which uses a powder bed technology to manufacture composite material based products, being polyamide based, filled with short carbon fibers. The benefits coming from the utilization of a "powder bed fusion" technique are numerous, since it is possible, for example to create extremely complex and detailed shapes with geometrical tolerances which are higher than FDM printers, thus preserving in any case interesting mechanical performances (for example an elastic module which is declared to be about 9 Gpa). On the contrary, it is not possible to obtain completely hollow and closed cells or niches from this technology, as the powder material, during the lamination process, tends to be trapped within the recess.

The most meaningful mechanical properties of the materials which are already on the market, as far as the 3D printing process of polymer matrix composites is concerned, are obtained from the use of thermoplastic matrices and continuous fiber reinforcements.

In 2014 Markforged launched on the market the first 3D desktop printer which can give nylon objects filled with glass, carbon and kevlar continuous fibres. As for the most interesting



anche studiato un innovativo software di slicing (il processo che consente la deposizione strato dopo strato del materiale sul piatto di stampa) in grado di gestire la deposizione dei filamenti (anche di forme cosiddette freeform, a sbalzo senza supporti) tramite un sistema cartesiano o un robot a più di 3 assi, al fine di orientare i cordoni di stampa e modulare le proprietà del pezzo in qualsiasi punto della struttura.

Nel caso della stampa 3D indiretta, è invece interessante segnalare alcuni sviluppi recenti come quelli di Windform, azienda che utilizza una tecnologia a letto di polvere per produrre manufatti in materiale composito a base poliammidica caricato con fibre corte di carbonio.

I vantaggi nell'utilizzo di una tecnica a 'powder bed fusion' sono molteplici, in quanto è ad esempio possibile produrre forme estremamente complesse e dettagliate, con tolleranze geometriche superiori rispetto alle stampanti FDM preservando in ogni caso prestazioni meccaniche interessanti (ad esempio un modulo elastico dichiarato di circa

9 Gpa). Per contro non è possibile ottenere con questa tecnologia celle o nicchie completamente cave e chiuse, in quanto il materiale in polvere, durante la stratificazione, tende a rimanere intrappolato all'interno delle cavità.

Le proprietà meccaniche più significative di materiali già presenti in commercio per quanto riguarda la stampa 3D di compositi a matrice polimerica, si hanno con l'utilizzo di matrici termoplastiche e rinforzi a fibra continua.

Markforged nel 2014 ha lanciato sul mercato la prima stampante 3D desktop in grado di produrre oggetti in Nylon caricato con fibre continue di vetro, carbonio e kevlar.

Per il più interessante, il PA-CF, il produttore dichiara un modulo elastico di 50 GPa, mentre per il composito caricato con fibra di vetro si raggiungono valori intorno ai 20 GPa.

Come è noto però il settore compositi attual-

mente utilizza matrici termoplastiche nelle tecniche di produzione convenzionale soltanto nei casi in cui i requisiti in termini di temperature di esercizio, resistenza agli acidi e costi più elevati non siano particolarmente severi. Per questo motivo anche molti laboratori di ricerca stanno dirigendo la sperimentazione verso l'utilizzo di tecnologie di stampa 3D di matrici termoindu-

one, the PA-CF, the producer declares an elastic module of 50 GPa, while as for the glass fibre, values around the 20 GPa can be obtained.

However, it is well known that the composite sector currently uses thermoplastic matrices for their conventional manufacturing technique only in the case that the requirements, in terms of working temperature, acid resistance and higher costs are not so strict. For this reason, also many research laboratories are leading testing activities towards the use of 3D printing technologies of thermosetting matrices, fibre reinforced, both short and continuous.

Among these, a very interesting research approach has been recently published by the Jennifer Lewis Group from the Harvard's School of Engineering and Applied Sciences, in the well known *Advanced Materials* magazine. In this research, the possibility to use epoxy resins, reinforced with short carbon fibres or silicon carbide whiskers (SiC) for the 3D printing process of lightweight and high performance objects. As for these latter, featuring a biomimetic type filling, which can reproduce the balsa wood structure, rigidity values being 10 times higher than the common 3D printed polymers are reported.

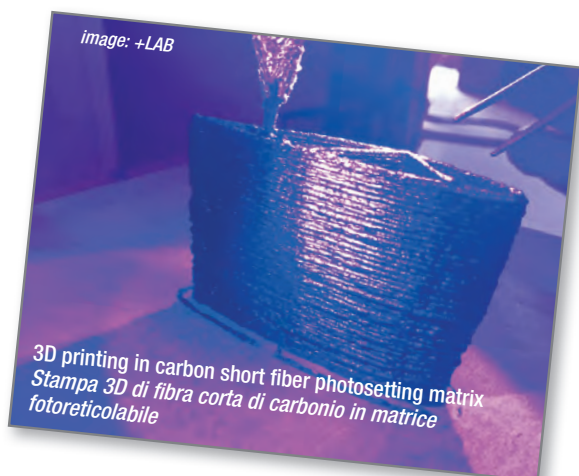
Also at our 3D printing laboratory, the +LAB at the Chemistry, Materials and Chemical Engineering Giulio Natta Department of the Politecnico di Milano, a few research directives are active which focus on the 3D printing process for composite materials, with a special interest to the thermal and



renti, caricate con fibre, sia corte che continue.

*Tra questi un approccio di ricerca particolarmente interessante è stato pubblicato recentemente dal gruppo di Jennifer Lewis della Harvard's School of Engineering and Applied Sciences, sull'autorevole rivista *Advanced Materials*. Nello studio si indaga la possibilità di utilizzo di resine epossidiche caricate con fibre corte di carbonio o whiskers di carburo di silicio (SiC) per la stampa tridimensionale di oggetti leggeri e ad alte prestazioni. Per questi ultimi, caratterizzati da riempimenti ad ispirazione biomimetica, in grado di simulare la struttura del legno di balsa, vengono riportati valori di rigidità 10 volte più grandi a quelli dei comuni polimeri stampati in 3D.*

Anche presso il nostro laboratorio di stampa 3D, il +LAB, presso il dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano sono attive alcune linee di ricerca che si focalizzano attorno al settore della stampa 3D di materiali compositi, con particolare interesse per le matrici termo e fotoreticolabili.



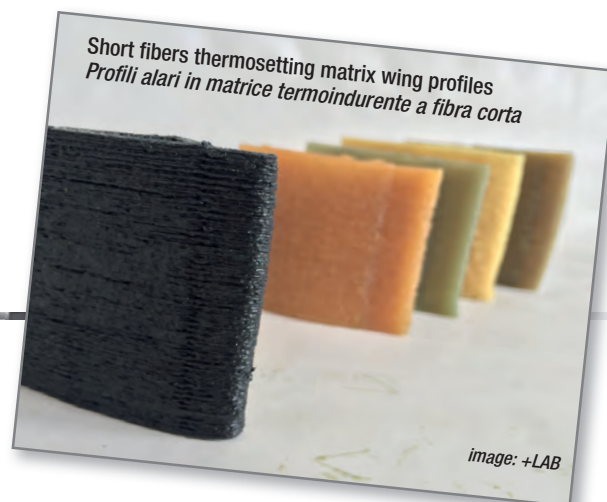
UV crosslinking matrices.

The first research line concerns the possibility to 3D print different types of thermosetting acrylic, epoxy, polyester resins with the possibility to process nanoextenders such as carbon nanotubes and metal particles or even short fibre composites (for example carbon, glass, kevlar, hemp and bamboo), which can be 3D printed, using very fast crosslinking kinetics through UV or NIR polymerization equipments, adequately mounted on the extrusion head. The second research line, for which a patent demand has been recently deposited deals with an innovative system

which asks for the use of a numerically controlled machine which can settle the impregnated resin continuous fibres so as to create high performance objects orienting the fibres, no more according to the parallel layers arrangement, as from the conventional 3D printing technologies, but as a function of the highest stress lines. This process, currently not included in the traditional classification of the composites working technologies, has been defined as Continuous Fibre Smart Manufacturing. In this case, during the printing process the fibres are in the condition of transiting to the crosslinking resin impregnation, from which they come out as properly wetted; afterwards, a range of rolls conveys them to the numerically controlled multi axes machine head (or towards an anthropomorphous robot), which must fulfil the task of depositing them in a controlled manner, leading the path created by a smart slicing algorithm, which in turn allows to move the material finding the best construction solution. Exactly when the fibres come out of the printing head, the polymerization equipment irradiates it, turning the resin into a solid state immediately. The recent cooperation agreement between

+LAB and Kuka, which in the upcoming months will see the use of a six-axes anthropomorphous arm, which can use at best the potential benefits coming from the research carried out so far, on three axes cartesian machines, has been recently activated.

The possibility to deposit the impregnated fibres in the space without using neither additional equipments nor moulds, together with the ability to handle the anisotropy efficiently, with more axes printers, make the process unique for this class. When it is properly developed and scaled in a large machine such as those which are used in the Fiber Placement manufacturing systems, the system seems to be ideal for the use in the additive manufacturing of high performance objects which, in addition to the conventional properties of the composite materials, require a geometrical complexity and an extremely high customization levels.



La prima linea di ricerca riguarda la possibilità di stampare in 3D differenti tipi di resine termoindurenti di natura acrilica, epossidica, poliestere, con la possibilità di processare nanocariche come ad esempio (nanotubi di carbonio e particelle metalliche o compositi a fibra corta; ad esempio di carbonio, vetro, kevlar, canapa, bambù, stampabili in 3D, sfruttando cinetiche di reticolazione molto veloci con apparati di polimerizzazione UV o NIR, opportunamente montati sulla testa di estrusione. La seconda linea di ricerca per la quale è stata recentemente depositata una domanda di brevetto, studia di un sistema innovativo che prevede l'utilizzo di una macchina a controllo numerico in grado di depositare delle fibre continue impregnate di resina reticolabile al fine di creare oggetti ad elevate prestazioni orientando le fibre, non più secondo strati paralleli, come nelle convenzionali tecnologie di stampa 3D, ma in funzione delle linee di massima sollecitazione. Questo processo, attualmente non contemplato nella classificazione tradizionale delle tecnologie

di lavorazione dei compositi, è stato definito con il nome di Continuous Fiber Smart Manufacturing. In questo caso, durante la stampa le fibre sono costrette a transitare in un bagno di resina reticolabile, dal quale escono debitamente impregnate; in seguito, una serie di rulli le convogliano verso la testa di una macchina a controllo numerico (o verso un robot antropomorfo) a più assi, al quale viene affidato il compito di depositarle in maniera controllata, seguendo il percorso generato attraverso un algoritmo di slicing intelligente il quale a sua volta permette di orientare il materiale trovando la migliore soluzione costruttiva. Nel momento in cui le fibre fuoriescono dalla testa di stampa l'apparato di polimerizzazione le irraggia, solidificando la resina istantaneamente. Di recente attivazione una collaborazione tra +LAB e Kuka, che nei prossimi mesi vedrà l'impiego di un braccio antropomorfo a sei assi, in grado di sfruttare al meglio le potenzialità degli studi

condotti fin qui, su macchine cartesiane a 3 assi. La possibilità di depositare le fibre impregnate nello spazio senza l'ausilio di attrezzature aggiuntive, né stampi, unite alla capacità di gestire l'anisotropia in maniera intelligente, con stampanti a più assi, rendono il processo unico nel suo genere.

Quando propriamente sviluppato e scalato su una macchina di grandi dimensioni come quelle utilizzate nei sistemi di "Fiber Placement manufacturing" il sistema si candida ad essere utilizzato per la manifattura additiva di oggetti ad elevate prestazioni che, oltre alle convenzionali proprietà dei compositi, richiedano complessità geometrica e livelli di personalizzazione estremamente elevati.

about the
author

MARINELLA LEVI, After the Degree in Chemical Engineering in 1986, Marinella Levi has achieved in 1990 a PhD in Materials Engineering, at the Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering 'Giulio Natta' of Politecnico di Milano, where she is now Full Professor of Materials Science and Technology. Her research interests range from the synthesis and characterization of new materials with particular attention to the study of materials for the new 3D printing technologies, in various sectors such as advanced manufacturing, health, and design. Marinella Levi is co-author of more than 150 publications, including 7 monographs in the field of materials for design, the last of which, entitled 'Do or do not. There is no try ', offers an original approach to the applications of 3D printing in the newspaper.

GABRIELE NATALE, graduated in Design & Engineering at the Politecnico di Milano. He currently works in the laboratory +LAB research team, mainly dealing with composite materials for 3D printing.

MARINELLA LEVI, Laureata in Ingegneria Chimica nel 1986, Marinella Levi ha conseguito nel 1990 il Dottorato in Ingegneria dei Materiali, afferendo al Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica 'Giulio Natta' del Politecnico di Milano, dove oggi è Professore Ordinario di Scienza e Tecnologia dei Materiali. I suoi interessi di ricerca spaziano dalla sintesi e caratterizzazione di nuovi materiali con particolare attenzione allo studio di materiali per le nuove tecnologie di stampa 3D, nell'ambito di settori diversi, come la manifattura avanzata, la salute, e il design. Marinella Levi è coautore di oltre 150 pubblicazioni a stampa, tra cui 7 monografie nell'ambito dei materiali per il design, di cui l'ultima, dal titolo 'Fare o non fare. Non esiste provare', propone un approccio originale alle applicazioni della stampa 3D nel quotidiano.

GABRIELE NATALE, si è laureato in Design&Engineering al Politecnico di Milano. Attualmente lavora nel team di ricerca del laboratorio +LAB, occupandosi prevalentemente di materiali compositi per la stampa 3D.